

PRODUCTION OF alpha-METHYLSTYRENE COPOLYMER

Patent Number: JP62027408
Publication date: 1987-02-05
Inventor(s): ASANUMA TADASHI
Applicant(s):: MITSUI TOATSU CHEM INC
Requested Patent: JP62027408
Application Number: JP19850166698 19850730
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F212/12 ; C08F2/00 ; C08F212/36
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To obtain the titled copolymer excellent in degradability and compatibility and good in affinity for ceramics, substrates, etc., by copolymerizing a specified copolymer with an unsaturated carboxylic acid (derivative) in unreacted alpha-methylstyrene in the presence of a radical polymerization initiator and water.

CONSTITUTION:1pt.wt. copolymer in a state dissolved in 1-10pts.wt. unreacted alpha-methylstyrene, obtained by radical-polymerizing or anion-polymerizing 98-70wt% alpha-methylstyrene with 2-30wt% divinylbenzene by using alpha- methylstyrene itself as a medium, is diluted, if necessary, with a polymerization solvent which can dissolve the obtained copolymer and is insoluble in water, such as an aromatic hydrocarbon, and 0.1-10pts.wt., per pt.wt. diluent, water and, if necessary, PVA, CMC or the like are added thereto. This solution and 0.01-30wt%, based on the obtained copolymer, unsaturated carboxylic acid (derivative), e.g., (meth)acrylic acid (ester), are copolymerized at 0-100 deg.C in the presence of a radical polymerization initiator (e.g., benzoyl peroxide) soluble in alpha-methylstyrene and the polymerization solvent and insoluble in water.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-27408

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)2月5日

C 08 F 212/12
2/00
212/36

1 0 1

7102-4J
7602-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 α-メチルスチレン共重合体の製造方法

⑯ 特 願 昭60-166698

⑰ 出 願 昭60(1985)7月30日

⑱ 発 明 者 浅 沼 正 高石市取石3-4-1-133

⑲ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明 細 書

1. 発明の名称

α-メチルスチレン共重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

α-メチルスチレン自身を媒体としてα-メチルスチレンとジビニルベンゼンを共重合し、次いで、未反応のα-メチルスチレンの存在下、α-メチルスチレンに可溶なラジカル重合開始剤及び水の存在下に不飽和カルボン酸及び/又はその誘導体を重合することを特徴とするα-メチルスチレンの共重合体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はα-メチルスチレンの共重合体の製造方法に関する。詳しくはセラミックのバインダーなどとして好適な分解性と相溶性に優れたα-メチルスチレンの共重合体の製造法に関する。

〔従来の技術〕

α-メチルスチレンの重合体は極めて容易に分

解して低分子量³の単量体等となり、容易に飛散することからセラミックのバインダー或いは光記録材料などの用途に利用することが期待されている。

しかしながら、α-メチルスチレンは天井温度が低く、高分子量体を得るためには低温アニオン重合を行う必要があり、α-メチルスチレンを主成分とする共重合体はほとんど知られていなかった。〔発明が解決しようとする問題点〕

α-メチルスチレンの単独重合体は熱、光などによって容易に分解し単量体となる優れた重合体であるが、セラミックのバインダー或いは光記録材料として用いようとする、アルミナ、シリカ、シリコンカーバイド、シリコンナイトライド、ボロンカーバイド、ボロンナイトライドなどのセラミック粉となじみが悪く、バインダーとして不適であり、光記録材料としても基板に塗布して乾燥した後基板となじみが悪くはがれるなどという問題があった。これに対しては、カルボン酸、カルボン酸アミド、カルボン酸エステルなどの極性基を有する単量体と共重合することが考えられる

が、 α -メチルスチレンは上述のような重合特性を有するため他の極性基含有単量体と共重合することが容易でなく、 α -メチルスチレンと極性基含有単量体を共重合した共重合体の開発が望まれていた。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは上記問題点を解決する方法について鋭意検討し、本発明に到達した。

即ち、本発明は、 α -メチルスチレン自身を媒体として α -メチルスチレンとジビニルベンゼンを共重合し、次いで、未反応の α -メチルスチレンの存在下、 α -メチルスチレンに可溶なラジカル重合開始剤及び水の存在下に不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体を重合することを特徴とする α -メチルスチレンの共重合体の製造方法である。

本発明においてはまず α -メチルスチレンとジビニルベンゼンが共重される。この際、 α -メチルスチレンの50重量％程度をスチレンやその誘導体に代替することができる。代替量が30重量

加して共重合体を希釈して行うこともできる。その重合溶媒としては上記共重合体を溶解し、実質的に水に溶解しない芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素があげられる。

本発明では共重合体の α -メチルスチレン溶液又は、上記重合溶媒で希釈した溶液に対して、 $1/10 \sim 10$ 倍の水及び必要に応じてポリビニルアルコール、アルギン酸ナトリウム、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースが添加され、ラジカル重合開始剤の存在下、不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体と共重合される。

ここで使用される不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルメタリルアミド、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル類が好ましく用いられる。

本発明においてこれらの不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体は得られる α -メチルスチレンの共重合体中で0.01～30重量％となるように用

ゑを越えると分解性が不良となるので好ましくない。 α -メチルスチレンとジビニルベンゼンとの共重合体はラジカル重合法或いはアニオン重合法で製造することが可能であり、 α -メチルスチレンとジビニルベンゼンとの総和に対するジビニルベンゼンの割合は2～30重量％であるのが、共重合体の製造時の問題が少く、また次の反応のためにも好ましい。

上記重合に際しては、過酸化物或いはアゾビスニトリルなどの公知のラジカル重合開始剤及び／又はアルキルリチウム、ナトリウムナフタレンなどの公知のアニオン重合開始剤を用いることが可能であり、その重合条件に格別の制限はない。特開昭59-207905号などに記載の方法を利用することもできる。

上述の方法で得られた共重合体は未反応の α -メチルスチレンに溶解した状態で次の反応に供される。ここで共重合体の未反応の α -メチルスチレンに対する割合は $1/1 \sim 1/10$ とするのが一般的である。次の反応を行うに際して重合溶媒を追

いられる。0.01重量％未満ではセラミック等とのなじみの改善がほとんどなされず、又30重量％を越えるとポリ- α -メチルスチレンの特性が失われ好ましくない。

上記不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体を共重合する際に用いるラジカル重合開始剤としては α -メチルスチレン単量体に可溶であるか或いは重合溶剤を追加した場合には上述のベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素及びその誘導体或いは塩化メチレン、2塩化エチレンなどのハロゲン化炭化水素などの水と混和しない溶媒に可溶で、水に不溶であるラジカル重合開始剤であり、上述の過酸化物の内ベンゾイルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-1-ブチルパーオキシヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-1-ブチルパーオキシヘキシン-3、ジクミルパーオキサイド、1-ブチル-クミルパーオキサイドなどが使用できる。

反応に際しては不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体の上記共重合体に対する割合は0.05～

30重量%であるのが好ましく、又ラジカル重合開始剤は α -メチルスチレンおよび溶媒の総和に対して0.001~1重量%が一般的である。

本発明においては反応温度としては0~100℃で好ましくは30~100℃である。

本発明において、上記反応の後、水層を分離除去した後、必要に応じ溶媒層を水洗し、さらに必要があれば多量のアルコール中に溶媒層を投じて重合体を分離することができる。

〔実施例〕

以下に実施例を挙げ本発明をさらに説明する。

実施例1

α -メチルスチレン自身を溶媒とし、ジビニルベンゼン5 vol%、ジエチレングリコールジメチルエーテル0.2 vol%、ブチルリチウム(15 wt%ヘキサン溶液)0.15 vol%を加え、攪拌下にて15℃で30分間重合した。少量のメタノールを加え反応を停止し、1部をサンプリングして共重合体濃度、ジビニルベンゼン含量、30℃トルエン溶液の極限粘度数を測定したところそれぞれ、

あつた。

実施例3

α -メチルスチレンを溶媒とし、ジビニルベンゼン(3 vol%)、ベンゾイルパーオキサイド0.2 wt%を加え70℃で10時間重合した。その後冷却して反応を停止し、1部をサンプリングして共重合体濃度、ジビニルベンゼン含量、極限粘度数を測定したところそれぞれ1.2 wt%、7.0 wt%、0.95であつた。この重合体溶液150 ml、トルエン100 ml及びアクリルアミド5.0 gを加え、ジクミルパーオキサイド0.4 g、ポリビニルアルコール(重合度1700)2 gを1 Lの水に溶解した水溶液を300 ml加え、80℃で5時間反応した。反応終了後冷却して水層を除去し、 α -メチルスチレン層を水で2回洗浄した後、多量のメタノールに投じた。得られた共重合体3の極限粘度は0.98であり、元素分析より算出したアクリルアミドの含量は、2.4 wt%であつた。

以上の実施例1~3で得た共重合体1~3および実施例1, 3での α -メチルスチレンとジビニル

3.5 wt%、6.1 wt%、0.85であつた。

次いで上記共重合体の α -メチルスチレン溶液50 mlにポリビニルアルコール(重合度1700)2 gを1 Lの水に溶解した水溶液を100 ml加え、N,N-ジメチルアクリルアミド0.25 ml及びアクリル酸0.05 mlを加え、さらに過酸化ベンゾイル0.3 gを加え攪拌下80℃で4時間反応した。反応した後冷却して水層を除去し、 α -メチルスチレン層を水で2回洗浄した後、多量のメタノールに投じた。得られた共重合体1の極限粘度数は0.85であり、元素分析、赤外吸収スペクトルよりN,N-ジメチルアクリルアミド及びアクリル酸は0.9 wt%、0.3 wt%含まれることがわかつた。

実施例2

アクリル酸0.05 mlにかえてヒドロキシエチルメタクリル酸エステル0.05 mlを用いた他は実施例1と同様にして共重合体2を得た。得られた共重合体の極限粘度数は0.86であり、N,N-ジメチルアクリルアミド及びヒドロキシエチルメタクリル酸エステルの含量はそれぞれ1.1 wt%、0.4 wt%で

ルベンゼンとの共重合体を用い、各10 gをトルエン30 mlに溶かし、その中にアルミナ(粒径2 μ m)30 gを加え、混練して、分散性を調べた。

共重合体1~3では分散性が良好で均一なスラリーとなつたが、不飽和カルボン酸及び/又はその誘導体を共重合させていない共重合体では均一に分散しなかつた。

〔発明の効果〕

本発明の方法を実施することによりポリ α -メチルスチレン自身のもつ分解性を保持し、しかもセラミック、基板などなじみの良い α -メチルスチレンの共重合を得ることが可能となり、工業的に極めて価値がある。

特許出願人

三井東洋化学株式会社